



AUSGEGEBEN AM
13. SEPTEMBER 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 949 228

KLASSE 12 o GRUPPE 22

INTERNAT. KLASSE C 07 c ———

F 12176 IV b / 12 o

Dr. Otto Böhme, Opladen, Dr. Friedrich Mott, Leverkusen-Bayerwerk,
Dr. Johannes Pfirschke, Leverkusen-Bayerwerk,
und Dr. Heinz Wollthan, Webster Groves, Mo. (V. St. A.)
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen einkernigen Diisocyanaten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 26. Juni 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 22. März 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. August 1956

Die Herstellung von aromatischen einkernigen Diisocyanaten, insbesondere der Toluyldiisocyanate, erfolgt im technischen Maßstab durch Umsetzen der den Isocyanaten zugrunde liegenden Basen mit Phosgen. Vorzugsweise arbeitet man in der Weise, daß man zunächst in mit Rührwerken versehenen Kesseln aus Phosgen und einem Teil des bei der Phosgenierung benötigten Lösungsmittels bei etwa 0° eine Phosgenlösung einerseits und aus der restlichen Lösungsmittelmenge und der Base eine Basenlösung andererseits herstellt. Wegen der Schwerlöslichkeit der aromatischen Basen muß die Herstellung der Basenlösung bei etwa 70 bis 80° erfolgen. Dann läßt man unter Rühren und Kühlen mit Sole die heiße Basenlösung zu der Phosgen-

lösung zulaufen (Kaltphosgenierung), heizt anschließend langsam auf die Phosgenierungstemperatur auf und beendet die Phosgenierung unter Rühren und Durchleiten von Phosgen (Heißphosgenierung). Darauf entfernt man mit Hilfe eines trockenen Inertgasstromes, z. B. Stickstoff oder Kohlensäure, den man unter Rühren durch die Isocyanatlösung hindurchschickt, das überschüssige gelöste Phosgen, worauf die Aufarbeitung zum reinen Isocyanat, vorzugsweise durch Destillation, erfolgen kann.

Diesem Herstellungsverfahren haften die üblichen Mängel einer chargenweisen Produktion an. Erschwerend kommt im vorliegenden Falle hinzu, daß zur Durchführung der Kaltphosgenierung er-

hebliche Mengen an flüssigem Phosgen benötigt werden, von denen ein Teil bei dem sich hieran anschließenden Hochheizen innerhalb kurzer Zeit gasförmig entweicht. Es ist daher nicht möglich, die Kessel und damit den Materialeinsatz beliebig zu vergrößern, da sonst die Phosgenmengen so groß werden, daß deren gefahrlose Handhabung nicht gewährleistet werden kann. Auch die Frage der Phosgenwiedergewinnung gestaltet sich bei diesem Verfahren wegen des stoßweise großen Phosgenanfalles schwierig.

Es wurde nun gefunden, daß man einkernige aromatische Diisocyanate in kontinuierlicher Arbeitsweise und mit wesentlich verbesserter Ausbeute erhalten kann, wenn man in kontinuierlichem Arbeitsgang aus der dem Isocyanat zugrunde liegenden Base und der Gesamtmenge des bei der Phosgenierung verwendeten Lösungsmittels eine Basensuspension herstellt, diese Suspension laufend mit der erforderlichen Menge Phosgen in der Kälte umsetzt, anschließend das Reaktionsgemisch in fortlaufendem Arbeitsgang durch ein oder mehrere senkrecht oder schräg stehende beheizte Rohre, in denen das Material auf die Heißphosgenierungstemperatur, gegebenenfalls unter Zusatz von gasförmigem Phosgen, aufgeheizt wird, hindurchdrückt und die ausphosgenierte Lösung durch Begasen mit einem trockenen Inertgasstrom in einer Kolonne vom gelösten Phosgen befreit. Die Herstellung der Basensuspension kann in beliebiger Weise erfolgen, z. B. indem man die Base in der Hitze in der Gesamtmenge des Lösungsmittels löst, die Lösung in einem geeigneten Aggregat, z. B. in einer Kühlschnecke, abkühlt, wobei der größte Teil der Base auskristallisiert und dann den Kristallbrei in geeigneten Apparaten, z. B. Dispergiermaschinen, so fein aufmahlt, daß die durchschnittliche Größe der Basenteilchen etwa 10 bis 50 μ beträgt. Man kann aber auch die feste, grob zerkleinerte Base direkt mit dem Lösungsmittel fein aufmahlen oder in anderer Weise verfahren. Die Verwendung einer kalten Basensuspension an Stelle einer heißen Basenlösung bringt den großen Vorzug mit sich, daß das Umsetzungsprodukt mit Phosgen in der Kälte einen dünnen Brei darstellt, der sich durch Pumpen fördern läßt, was für die weitere kontinuierliche Verarbeitung von besonderer Bedeutung ist. Außerdem erhält man bei dieser Arbeitsweise eine nicht unerhebliche Erhöhung der Ausbeute. Ein weiterer besonderer Vorzug des neuen Verfahrens besteht darin, daß die Raum-Zeit-Ausbeute wesentlich vergrößert ist. Sie beträgt ein mehrfaches gegenüber der Arbeitsweise in Kesseln, so daß man nur verhältnismäßig kleine Apparate benötigt.

An Hand der Zeichnung wird das Verfahren im einzelnen für die Herstellung von 1, 2, 4- bzw. 1, 2, 6-Toluyldiisocyanat erläutert. Im Vorratsbehälter 1 befindet sich die geschmolzene Base (1, 2, 4- oder 1, 2, 6-Toluyldiamin) bei einer Temperatur von etwa 105 bis 110° C, im Behälter 2 o-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur. Durch die Dosierpumpen 3 und 4 werden 122 kg/h Base und

450 kg/h o-Dichlorbenzol in den Kessel 5 gedrückt, wo sie unter Rühren zu einer 70 bis 80° heißen Lösung vereinigt werden. Über einen Syphon läuft diese Lösung in die Kühlschnecke 6, wo sie auf ungefähr 0° abgekühlt wird. Der aus der Schnecke austretende Kristallbrei durchläuft zwei Dispergiermaschinen 7, in denen die Base zu einer feinen Suspension aufgemahlen wird, die fortlaufend in den Kessel 8 einläuft, in dem die Kaltphosgenierung durchgeführt wird. Die notwendige Phosgenmenge von 265 kg/h wird in flüssiger Form über den Strömungsmesser 9 laufend ebenfalls Kessel 8 zugeführt. Die am Boden des Kessels 8 befindliche Dosierpumpe 10, die so eingestellt wird, daß Kessel 8 ständig etwa zu 50 bis 60% gefüllt bleibt, fördert das Reaktionsprodukt über einen Vorwärmer 11, in dem es auf etwa 30° aufgeheizt wird, und drückt es dann weiter in den Phosgenierturm 12 — ein mehrere Meter langes Rohr aus säurefestem Stahl mit einem Durchmesser von etwa 500 mm, das mit Raschigringen gefüllt ist —, in dem es durch außen aufgebrachte Heizschlangen auf etwa 170° aufgeheizt wird. Am Kopf des Turmes entweicht das überschüssige Phosgen zusammen mit Chlorwasserstoff und Lösungsmitteldämpfen, die im Kühler 13 niedergeschlagen werden. Das auskondensierte Lösungsmittel wird am Fuß der Kolonne wieder eingeführt, während die abziehenden phosgenhaltigen Gase einer Phosgenwiedergewinnungsanlage zugeführt oder vernichtet werden. Die Reaktionslösung wird über einen Überlauf einem zweiten Phosgenierturm 14 zugeführt, in dem am Fuß über den Strömungsmesser 16 etwa 40 bis 50 kg/h gasförmiges Phosgen eingeleitet werden. Die aus diesem Turm entweichenden Gase werden ebenfalls über einen Kühler 15 von Lösungsmitteldämpfen befreit und mit den Abgasen aus Turm 12 vereinigt. Das diesen Turm verlassende, vollständig ausphosgenierte Produkt läuft nun auf eine Glockenbodenkolonne 17 auf, in der es durch einen heißen Stickstoffstrom — etwa 5 Nm³/h —, der über den Strömungsmesser 20 eingeleitet wird, im Gegenstrom vom gelösten Phosgen befreit wird. Es verläßt die Ausblasekolonne über Syphon 19 und wird im Vorratsbehälter 21 gesammelt, von wo aus es dann der Destillation zugeführt wird. Die aus der Ausblasekolonne abziehenden Gase werden durch Kühler 18 geleitet, in dem das Lösungsmittel auskondensiert und auf den Kopf der Kolonne aufläuft. Man erhält so in einer Ausbeute von etwa 80% das Toluyldiisocyanat, während bei der bisherigen chargenweisen Herstellung die Ausbeute nur etwa 70% beträgt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von einkernigen aromatischen Diisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in kontinuierlichem Arbeitsgang aus der dem Isocyanat zugrunde liegenden Base und der Gesamtmenge des bei der Phosgenierung verwendeten Lö-

5 sungsmittels eine Basensuspension herstellt, diese laufend mit Phosgen in der Kälte umsetzt, das Reaktionsprodukt anschließend in fortlaufendem Arbeitsgang durch ein oder mehrere senkrecht oder schräg stehende beheizte Rohre, in denen das Material, gegebenenfalls unter

Zufuhr von gasförmigem Phosgen, auf die Phosgenierungstemperatur aufgeheizt wird, hindurchdrückt und anschließend die Lösung durch Begasen mit einem trockenen Inertgas- 10 strom in einer Kolonne von gelöstem Phosgen befreit.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

